

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

In C 1

C 08 F 210-02

C 08 F 218-08

corr. US 4,236,811
and US 4,354,011

1
19
3

Offenlegungsschrift 25 15 805

Aktenzeichen: P 25 15 805S
Anmeldetag: 11. 4. 75
Offenlegungstag: 30. 10. 75

Untersprachen:



17. 4. 74 USA 461621

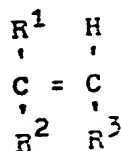
Bezeichnung:	Äthylenpolymere, Verfahren zu deren Herstellung und dieselben enthaltende Destillatöle
Anmelder:	Exxon Research and Engineering Co., Linden, N.J. (VStA.)
Vertreter:	Beil, W., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Hoeppener, A.; Wolff, H.J., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Beil, H.Chr., Dr.jur. Rechtsanwälte, 6000 Frankfurt
Erfinder:	Illyckyj, Stephan, Maplewood, N.J. (VStA.)

Autoklar

DT 25 15 805 A1

P a t e n t a n s p r ü c h e :

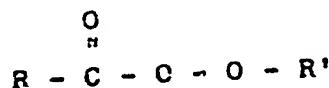
- (1) Verfahren zur Herstellung eines Äthylencopolymers zur Verwendung als Treib- und Heizölfließverbesserer, mit Hilfe eines radikalischen Initiators, worin das Copolymer ein Durchschnittsmolekulargewicht (Zahlenmittel) von 1 000 bis 50 000 aufweist und sich im wesentlichen aus etwa 3 bis 40 Molanteilen Äthylen und etwa 1 Molanteil eines anderen Monomers, nämlich eines Esters oder Gemischs von 30 bis 99 Mol% dieses Esters mit 70 bis 1 Mol% eines C_3 bis C_{16} - α -Monoolefins, zusammensetzt, wobei der Ester die allgemeine Formel



besitzt, worin

- (a) R^1 ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest,
 - (b) R^2 den Rest $-OOCR^4$ oder $-COOR^4$,
 - (c) R^3 ein Wasserstoffatom oder $-COOR^4$ und
 - (d) R^4 ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - bis C_{16} -Alkylrest
- bedeuten,

dadurch gekennzeichnet, daß man diese Monomeren in einem inerten Lösungsmittel bei einer Temperatur von 66 bis 177°C unter Verwendung eines kohlenwasserstofflöslichen Initiators mit einer Halbwertszeit bei 110°C von unter 6 Stunden und der allgemeinen Formel



worin R und R' jeweils ein Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 C-Atomen bedeuten, wobei der Initiator insgesamt 4 bis 24 C-Atome enthält, polymerisiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 3 bis 20 Molanteile Äthylen und als anderes Monomer einen Ester einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ester einen Vinylalkoholester einer C_2 - bis C_{17} -Monocarbonsäure einsetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ester Vinylacetat einsetzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Monomere bei einer Temperatur von etwa 93 bis 120°C copolymerisiert und einen Initiator einsetzt, worin R und R' Alkylreste mit etwa 4 bis 12 C-Atomen sind, wobei die Gesamtanzahl an C-Atomen 6 bis 18 beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Cyclohexan, als Ester Vinylacetat und als Initiator t-Butylperoxoat verwendet.
7. Verfahren nach Anspruch 1 zum Copolymerisieren von etwa 3 bis 20 Molanteilen Äthylen je Molanteil Vinylacetat mit Bildung eines stockpunkterniedrigenden Copolymers mit einem Molekulargewicht von etwa 1 000 bis 5 000, dadurch gekennzeichnet, daß man das Äthylen und das Vinylacetat

4

in einem Lösungsmittel bei einer Temperatur von etwa 93 bis 120°C unter Verwendung von t-Butylperoctoat als Initiator copolymerisiert.

8. Copolymer, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Destillaterdöl mit einem Siedebereich von 120 bis 400°C, enthaltend etwa 0,001 bis 2 Gew.-% eines Wachskristallmodifikators des Anspruchs 8.

Für: Exxon Research and Engineering
Company

A. Hoegener
Rechtsanwalt

dv

5
RECHTSANWÄLTE
DR. JOHANNES WALTER BEIL
ALFRED WOLFF
DR. KURT WOLFF

2515905

10. April 1975

623 FRANKFURT AM MAIN-RODST
ADRESSE

Unsere Nr. 19 822

Pr/br

Exxon Research and Engineering
Company
Linden, N.J., V.St.A.

Äthylencopolymere, Verfahren zu deren Herstellung
und dieselben enthaltende Destillatöle

Die Erfindung betrifft Copolymere mit Äthylenrückgrat, Destillatölgemische, die diese Copolymere enthalten und ein verbessertes Verfahren zur Herstellung dieser Copolymere zur Verwendung als Stockpunkterniedriger und Fließverbesserer für Destillatöle, bei dem unter Verwendung eines Esterperoxids radikalische Polymerisation stattfindet. Die Copolymere enthalten etwa 3 bis 40 Molanteile Äthylen je 1 Molanteil eines ungesättigten Monomers, das kein Äthylen ist, und besitzen ein Durchschnittsmolekulargewicht (Zahlenmittel) von etwa 1 000 bis 50 000.

509844/0973

Die handelsüblichen interessantesten Äthylenhaltigen Stockpunkterniedriger und Fließverbesserer für Destillatöl sind Copolymere aus Äthylen und Äthylenisch ungesättigten Estermonomeren, wie die Copolymere von Äthylen und Vinylalkoholester, insbesondere Vinylacetat, die in der Technik wohlbekannt sind. Beispielsweise beschreibt die US-PS 3 048 479 Copolymere aus Äthylen und C_3 - bis C_5 -Vinylester, z.B. Vinylacetat, mit Molekulargewichten von etwa 1 000 bis 3 000 gemäß der Methode von K. Rast zur Bestimmung von Molekulargewichten (Ber. 55, 1051, 3727 (1922)), als Stockpunkterniedriger für Heiz- und Treiböle, insbesondere Heizöle, Diesel- und Düsentreiböle. Die Copolymere der Beispiele dieses Patents werden durch radikalische Katalyse unter Verwendung von ditertiärem Butylperoxid als Katalysator (obgleich das Patent jeden Peroxidkatalysator lehrt), bei Temperaturen von 138 bis 171°C in einem Lösungsmittel hergestellt. Die US-PS 3 131 168 beschreibt ein radikalisches Verfahren zur Herstellung von Äthylen-Vinylacetat-Copolymeren als Stockpunkterniedriger für mittlere Destillate unter Anwendung von Temperaturen bis zu 227°C, einem Lösungsmittel wie Toluol oder Hexan, irgendeiner Peroxidverbindung als Katalysator, jedoch vorzugsweise ditertiäres Butylperoxid, und Zugabe von zusätzlichem Äthylen zur Reaktion während der Polymerisation. US-PS 3 093 623 beschreibt noch ein anderes Verfahren zur Herstellung dieser Äthylen-Vinylacetat-Stockpunkterniedriger für mittlere Destillate durch kontinuierliche Zugabe von Vinylacetat und Äthylen während des Verlaufs der Reaktion. US-PS 3 250 714 beschreibt Äthylen-Vinylacetat-Copolymere mit Molekulargewichten von 3 500 bis 7 000 als V.I.-Verbesserer für Schmieröle.

In jüngerer Zeit beschrieben GB-PSS 1 263 151 und 1 263 152 eine Verbesserung gegenüber den vorstehend genannten US-PSS unter Anwendung einer Polymerisationstemperatur unter etwa 130°C und Verwendung von Acylperoxid als Initiator, im Gegensatz zu dem Alkylperoxid, wie tertiärem Butylperoxid, und höheren Temperaturen, wie sie bei den vorstehend genannten US-PSS angewandt wurden. Nach den Verfahren dieser GE-PSS fand man, daß das Ausmaß an Äthylenverzweigung beachtlich verringert worden war und die durch dieses Verfahren hergestellten Copolymere im allgemeinen überlegene Stockpunkt-erniedriger und Fließverbesserer waren gegenüber den bekannten Copolymeren, die bei höheren Temperaturen mit Alkylperoxiden hergestellt worden waren. Speziell solche Copolymere, die mit Alkylperoxiden und bei hohen Temperaturen hergestellt worden sind, sind zwar sehr wirksam bei der Behandlung von Destillatölen zur Herabsetzung des Stockpunktes, bilden aber häufig Wachskristalle mit Teilchengrößen von 1 mm bis zu 2,54 cm als größte Dimension, je nach genauer Art des Destillatöls, z.B. Herkunft des Rohproduktes, Enge des Siedebereiches etc. Während das behandelte Destillatöl, das diese großen Wachskristalle enthält, einen Stockpunkt aufweist, der wesentlich unter dem ursprünglichen Stockpunkt des unbehandelten Öls liegt, tendieren in vielen Fällen die großen Wachskristalle dazu, die Filtereinrichtungen und die normalerweise bei Tankwagen und Treib- und Heizöllagersystemen verwendeten Leitungen zu verstopfen, wenn das Öl unter seinen Trübungspunkt abgekühlt wird, selbst oberhalb seines Stockpunktes. Somit wird, wenn das den Stockpunkt-erniedriger enthaltende Öl gekühlt wird, der Trübungspunkt (der Punkt, bei dem das Öl aufgrund der Kristallisation von Wachs trübe wird) im allgemeinen bei einer Temperatur erreicht, die wesentlich oberhalb des Stock-

punktes (der Punkt, bei dem das Öl nicht mehr ohne weitere gegossen werden kann) liegt. Folglich sind Öle unterhalb ihres Trübungspunktes und oberhalb ihres Stockpunktes zwar gießbar, jedoch können gleichzeitig die sich bildenden Wachskristalle, wenn sie zu groß sind, die vorstehend gena Filtereinrichtungen verstopfen. Mit Hilfe der Copolymerisierung von Äthylen und Vinylacetat bei einer niedrigen Temperatur mit den Acylperoxiden dieser GB-PSS war es möglich, gute Stockpunktherabsetzungen und zusätzlich die Bildung kleinerer Wachskristalle während der Abkühlung des behandelten Öles zu erzielen.

Die vorliegende Erfindung stellt eine weitere Verbesserung der beiden vorstehend beschriebenen bekannten Verfahren, d.h. (1) Verwendung von Alkylperoxid und hohe Temperaturen oder (2) Acylperoxide und niedrige Temperaturen, dar. Die vorliegende Erfindung verwendet somit ein Esterperoxid, das im allgemeinen höhere Austeuten an Polymer je eingesetztes Peroxid ergibt als jedes der beiden bekannten Verfahren (1) und (2). Dies ist wichtig, da die Kosten des verbrauchten Initiators eine relativ hohe Ausgabe bei der industriellen Herstellung dieser Polymeren ist. Außerdem kann das erfindungsgemäße Esterperoxidverfahren ein Polymer ergeben, das bessere Löslichkeitseigenschaften in Ölkonzentraten bei niedrigen Temperaturen zu haben scheint als ähnliche Polymere, die nach dem vorstehenden Acylperoxidverfahren, d.h. (2), hergestellt wurden. Diese Eigenschaft ist wichtig bei der Handhabung und Lagerung von Polymerkonzentraten, so daß Abscheidung oder Sedimentbildung vermieden wird. Die Wirksamkeit der erfindungsgemäß hergestellten Polymere bei der Verbesserung der Fließeigenschaften von Destillatölen scheint im allgemeinen den Polymeren, die n

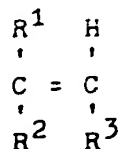
9

dem Alkylperoxidverfahren hergestellt wurden, überlegen zu sein und denjenigen, die mit dem Acylperoxid hergestellt wurden, gleich zu sein.

Kurz gesagt können die Esterperoxide, verglichen mit Alkyl- oder Acylperoxiden, die Initiatorkosten bei der Polymerisation beachtlich verringern und können Polymere ergeben, die genauso wirksam bei der Fließverbesserung sind, wie diejenigen, die mit Acylperoxiden hergestellt wurden, jedoch mit guten Löslichkeiten in Konzentraten und können Polymere ergeben, die bessere Fließverbesserer sind als Polymere, die mit Alkylperoxiden hergestellt wurden.

Die erfindungsgemäßen Polymere bestehen im wesentlichen aus etwa 3 bis 40 und vorzugsweise 3 bis 20 Molanteilen Äthylen je Molanteil eines Äthylenisch ungesättigten Monomers, wobei das letztere Monomer ein einzelnes Monomer oder ein Gemisch solcher Monomeren in beliebiger Proportion sein kann, wobei das Polymer öllöslich ist und ein Durchschnittsmolekulargewicht (Zahlenmittel) von etwa 1 000 bis etwa 50 000 und vorzugsweise etwa 1 000 bis etwa 5 000 aufweist, gemessen mit Hilfe von Dampfphasenosmometrie, beispielsweise unter Verwendung eines Mechrolab-Dampfphasenosmometermodells 310 A.

Die mit dem Äthylen copolymerisierbaren ungesättigten Monomeren enthalten ungesättigte Mono- und Diester der allgemeinen Formel



509844/0972

worin R^1 ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest, R^2 den Rest $-OOCR^4$ oder $-COOR^4$ bedeutet, worin R^4 ein Wasserstoffatom oder eine C_1 bis C_{16} , vorzugsweise eine C_1 bis C_4 gerad- oder verzweigt-kettige Alkylgruppe ist und R^3 ein Wasserstoffatom oder den Rest $-COOR^4$ bedeutet. Das Monomer schließt, wenn R^1 und R^3 Wasserstoff und R^2 $-OOCR^4$ bedeuten, Vinylalkoholester von C_2 - bis C_{17} -Monocarbonsäuren, vorzugsweise C_2 - bis C_5 -Monocarbonsäuren ein. Beispiele für solche Ester sind Vinylacetat, Vinylisobutyrat, Vinyl Laurat, Vinylmyristat oder Vinylpalmitat. Wenn R^2 $-COOR^4$ ist, gehören zu diesen Estern Methylacrylat, Methylmethacrylat, Laurylacrylat, Palmitylalkoholester von α -Methylacrylsäure, oder C_{13} -Oxo-alkoholester von Methacrylsäure. Beispiel für Monomere, worin R^1 ein Wasserstoffatom und R^2 und R^3 $-COOR^4$ -Reste bedeuten, sind Mono- und Diester von ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Mono- C_{13} -oxofumarat, Di- C_{13} -oxofumarat Di-isopropylmaleat, Di-laurylfumarat oder Äthylmethylfumarate.

Wie vorstehend bereits ausgeführt, werden 3 bis 40 Mol Äthylen je Mol des anderen Monomers verwendet, wobei das andere Monomer vorzugsweise ein vorstehend beschriebener Ester oder ein Gemisch aus etwa 30 bis 99 Mol% Ester und 70 bis 1 Mol% eines C_3 - bis C_{16} -, vorzugsweise C_4 - bis C_{14} -verzweigt- oder geradkettigen α -Monoolefins ist. Beispiele für solche Olefine sind Propylen, n-Octen-1 oder n-Decen-1.

Im allgemeinen lassen sich die Polymerisationen wie folgt durchführen: Das Lösungsmittel und ein Teil des ungesättigten Esters, beispielsweise 0 bis 50, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% der Gesamtmenge an in der Masse verwendetem

509844/0973



ungesättigtem Ester werden in ein mit einem Rührer ausgestattetes nichtrostendes Stahldruckgefäß gegeben. Die Temperatur des Druckgefäßes wird dann auf die gewünschte Reaktionstemperatur und das Gefäß mit Äthylen auf den gewünschten Druck gebracht. Der Initiator und die zusätzlichen Mengen an ungesättigtem Ester werden dem Gefäß kontinuierlich oder zumindest periodisch während der Reaktionszeit zugesetzt, wobei die kontinuierliche Zugabe ein homogeneres Copolymerprodukt ergibt als die Zugabe des gesamten ungesättigten Esters zu Beginn der Reaktion. Auch während dieser Reaktionszeit wird in dem Maße, in dem Äthylen bei der Polymerisationsreaktion verbraucht wird, zusätzliches Äthylen durch einen Druckregulator zugeführt, um den gewünschten Reaktionsdruck während der gesamten Zeit ziemlich konstant zu halten. Nach Beendigung der Reaktion wird die flüssige Phase des Druckgefäßes destilliert, um das Lösungsmittel und andere flüchtige Bestandteile des Reaktionsgemischs zu entfernen, wobei das Polymer als Rückstand verbleibt.

Im allgemeinen werden, bezogen auf 100 Gewichtsteile des herzustellenden Copolymers, etwa 100 bis 600 Gewichtsteile Lösungsmittel und etwa 0,1 bis 5, beispielsweise etwa 0,5 bis 3 Gewichtsteile Initiator verwendet.

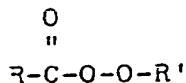
Das Lösungsmittel kann jedes im wesentlichen nichtreaktive organische Lösungsmittel sein, das eine Flüssigphasenreaktion herbeiführt und das den Initiator nicht vergiftet oder auf andere Weise die Reaktion stört. Beispiele solcher verwendbarer Lösungsmittel sind C_5 - bis C_{10} -Kohlenwasserstoffe, die aromatisch sein können, wie Benzol oder Toluol, aliphatisch, wie n-Heptan, n-Hexan, n-Octan oder Isooctan oder cycloaliphatisch, wie Cyclohexan oder Cyclopentan.

12

Verschiedene polare Lösungsmittel können ebenfalls verwendet werden, wie beispielsweise Hydrocarbyl ester, Äther und Ketone mit 4 bis 10 C-Atomen, wie Äthylacetat, Methylbutyrat Aceton oder Dioxan. Ein besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist Cyclohexan, das leicht zu handhaben ist und eine sehr gute Handhabung des Initiators ergibt.

Die während der Reaktion angewandte Temperatur liegt im allgemeinen im Bereich von 66°C bis 177°C, z.B. 93°C bis 132°C, vorzugsweise etwa 93°C bis 121°C.

Bevorzugte radikalische Initiatoren sind solche, die bei 110°C eine Halbwertszeit von weniger als etwa 6 Stunden aufweisen. Solche Initiatoren sind in Kohlenwasserstoff lösliche Esterperoxide der allgemeinen Formel



worin R und R' jeweils Kohlenwasserstoffreste, wie Alkyl, Aryl, Alkaryl oder Cycloalkyl, vorzugsweise gerad- oder verzweigtkettige Alkylreste mit 2 bis 20, z.B. 4 bis 12 C-Atomen jeweils sind. Im allgemeinen enthalten die Esterperoxide eine Gesamtmenge an 4 bis 24, vorzugsweise 6 bis 18 C-Atomen. Einige spezifische Beispiele solcher Ester sind t-Butylperoxypivalat, t-Butylperooctat (d.h. t-Butylperoxy-2-äthylhexanoat), t-Butylperoxyisobutytrat, t-Butylperacetat oder t-Butylperbenzoat.

Die angewandten Drücke liegen zwischen 36,2 und 2 111 kp/cm^2 . Jedoch reichen relativ mittlere Drücke von 50,2 bis etwa 212 kp/cm^2 im allgemeinen bei Vinylestern, wie Vinylacetat, aus. Im Fall von Estern, die eine höhere relative Reaktivität gegenüber Äthylen besitzen, wie Methylmethacrylat, stellte man fest, daß etwas höhere Drücke, wie 212 bis 704 kp/cm^2 , optimalere Ergebnisse als niedrigere Drücke liefern. Im allgemeinen sollte der Druck mindestens ausreichen, um ein Flüssigphasenmedium unter den Reaktionsbedingungen beizubehalten und die gewünschte Konzentration an gelöstem Äthylen im Lösungsmittel aufrechtzuerhalten.

Die Reaktionszeit hängt von der Reaktionstemperatur, der Wahl des Katalysators und dem angewandten Druck ab, die ihrerseits in gegenseitiger Beziehung stehen. Im allgemeinen jedoch bringen 1/2 bis 10, gewöhnlich 2 bis 5 Stunden die gewünschte Reaktion zum Abschluß.

Die erfindungsgemäßen Polymere werden im allgemeinen den Kohlenwasserstoffdestillatölen in Mengen von 0,001 bis 2 Gew.-%, allgemein 0,005 bis etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des zu behandelnden Öles, zugesetzt.

Zu den Kohlenwasserstoffdestillatölen, die mit den erfindungsgemäßen Polymeren zum Zwecke der Stockpunkterniedrigung behandelt werden, gehören gecrackte und Rohdestillatöle mit Siedebereichen von 120 bis 400°C, wie Heizöl und Dieselöl.

Die erfindungsgemäßen Polymere können alleine als einziges Öladditiv oder in Kombination mit anderen Öladditiven verwendet werden, wie andere Stockpunkterniedriger oder Entwachsungshilfsmittel, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien oder Schlamminhibitoren.

14

Beispiel I

Ein Autoklav wurde unter Rühren mit 4 500 ml Cyclohexan als Lösungsmittel und 500 ml Vinylacetat beschickt. Der Autoklav wurde dann mit Stickstoff und anschließend mit Äthylen ausgespült. Er wurde dann auf 105°C erhitzt, während Äthylen bis zu einem Druck von 75 kp/cm² hereinge-
preßt wurde. Anschließend wurden, während eine Temperatur von 105°C und der Druck von 75 kp/cm² aufrechterhalten wurden, 1 249 ml Vinylacetat bei einer konstanten Geschwindigkeit binnen 2 Stunden eingespritzt. Zur gleichen Zeit wurden 30 g t-Butylperoctoat, verdünnt mit 757 ml Cyclohexan, ebenfalls langsam in den Reaktor bei konstanter Geschwindigkeit binnen 2 Stunden eingepumpt. Am Ende dieser 2 Stunden und nachdem der letzte Rest des Vinylacetats und Peroxids eingespritzt worden waren, wurde die Masse weitere 10 Minuten auf 105°C gehalten. Dann wurde die Temperatur der Reaktorbestandteile auf etwa 60°C herabgesetzt, der Reaktor entspannt und die Bestandteile aus dem Autoklaven entnommen. Das Lösungsmittel und nichtumgesetzte Monomere wurden vom Produkt abgestreift. Das abgestreifte Endprodukt bestand aus etwa 1 577 g eines Copolymers aus Äthylen und Vinylacetat.

Beispiele II bis VII

Beispiele II bis VII wurden nach dem allgemeinen Verfahren des Beispiels 1 durchgeführt, außer daß Druck, Temperatur oder Mengen an Peroxid verändert wurden.

Vergleichsbeispiele A und B

Diese Vergleichsbeispiele wurden unter Anwendung des gleichen allgemeinen Verfahrens des Beispiels I durchgeführt, außer daß 54,5 g Dilauroylperoxid, allgemein als Lauroylperoxid bezeichnet (ein Acylperoxid), anstelle von den 30 g des tertiären Butylperoctoats verwendet wurden. Außerdem wurde das Lauroylperoxid (da es ein Feststoff ist) als Lösung, gelöst in 757 ml Cyclohexan, zugesetzt, so daß es gepumpt werden konnte.

Konzentrate von sämtlichen vorstehenden Polymeren wurden dadurch hergestellt, daß man 45 Gew.-% des Polymers in 55 Gew.-% eines schweren aromatischen Naphthas (HAN) zur Erleichterung der weiteren Handhabung löste.

Diese Polymere wurden auf ihr Fließverbesserungsvermögen bei Temperaturen unterhalb des Trübungspunktes in einem "Kalt-Filterverstopfungspunkt-Test" (CFPPT), der im einzelnen in Journal of the Institute of Petroleum, Bd. 52, Nr. 510, Juni 1965, Seiten 173 bis 185, beschrieben wird, getestet. Kurz gesagt wird der Kalt-Filterverstopfungs-Test mit einer 45 ml-Probe des zu testenden Öls durchgeführt, das in einem auf etwa $-34,1^{\circ}\text{C}$ gehaltenen Bad gekühlt wird. Im Abstand von jeweils $1,12^{\circ}\text{C}$ Temperaturabfall, beginnend bei $2,24^{\circ}\text{C}$ oberhalb des Trübungspunktes, wurde das Öl mit einer Testvorrichtung getestet, die aus einer Pipette bestand, an deren unterem Ende ein umgekehrter Trichter angeschlossen war. Über den Trichterauslauf war ein Netz mit einer lichten Maschenweite von 0,04 mm und einer Fläche von etwa $2,9\text{ cm}^2$

16

gespannt. An das obere Ende der Pipette wurde mit Hilfe einer Vakuumleitung ein Vakuum von etwa 177,8 mm/Wasser angelegt, während das Netz in die Ölprobe eingetaucht wurde. Aufgrund des Vakuums wurde Öl durch das Netz hinauf in die Pipette bis zu einer Markierung, die 20 ml Öl anzeigte, gesaugt. Der Test wurde im Abstand von jeweils 1,12°C Temperaturabfall wiederholt, bis das Vakuum aufgrund der Verstopfung des Netzes mit Wachskristallen nicht mehr in der Lage war, die Pipette bis zur vorstehend genannten Markierung zu füllen. Die Ergebnisse des Tests wurden als "Durchführbarkeitsgrenze" oder Kalt-Filterverstopfungspunkt (CFPPT) registriert, welches die Temperatur ist, bei der das Öl nicht mehr fließt.

Testöl A war ein Dieselöl mit einem Siedebereich von etwa 172 bis 353°C, einem Trübungspunkt von -3°C, einem Anilinpunkt von 73°C, einem spezifischen Gewicht von 0,8193 und einer Viskosität von 2,64 cPs bei 38°C. Dieses Öl zeigte im CFPPT einen Verstopfungspunkt von etwa -2,22°C.

Eine Reihe von Gemischen von 0,02 Gew.-% der vorstehend genannten Polymerkonzentrate in Öl A wurden hergestellt und dann zweifach unter Anwendung des CFPPT-Verfahrens getestet. Die nachstehende Tabelle faßt die Einzelheiten der Herstellung der vorstehenden Beispiele zusammen sowie die Vergleiche A und B zusammen mit den Ausbeuten und Wirksamkeiten im Testöl A.

TABELLE

Polymerherstellung	I		II		III		IV		V		VI		VII		Vergleich	
	Per-	octoat	Per-	octoat	Per-	octoat	Per-	octoat	Per-	octoat	Per-	octoat	Per-	octoat	A	B
Peroxidinitiator																
Reaktionstemperatur, °C	105		120		105		120		120		115		115		105	105
Reaktionsdruck, kp/cm ²	75		75		82		82		82		82		75		75	75
Anfangsbeschickungen																
Cyclohexan, ml	4500		4500		4500		4500		4500		4500		4500		4500	4500
Vinylacetat, ml	500		500		500		500		500		500		500		500	500
Einspritzbeschickungen über 2 Std.																
Vinylacetat, ml	1249		1249		1249		1249		1249		1249		1249		1249	1249
Initiator, (1) g	30		30		30		30		24		24		18		54,5	54,5
Polymer-Eigenschaften																
Ausbeute, g	1577		1526		1933		2296		2630		2660		2618		1987	1966
Ausbeute (g Polymer/ g Initiator)	52,6		50,9		64,4		76,5		109,6		110,8		145,4		36,5	36,1
Visk., cs. bei 38°C	130		79,4		139		-		73,2		91,6		100,5		155	128
an 45% Polymer in HAN																
% Vinylacetat (durch Verseifungs- zahl)	-		-		-		-		35,9		33,9		34,8		35,9	35,1
Fließverbesserung, CFPPT, °C																
01 A + 0,02% Konzentrat	-12,9		-6,5		-13,0		-14,1		-14,1		-14,1		-9,9		-12,9	-14,1

(1) gelöst in 757 ml Cyclohexan

17
2515805

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, ergab die Verwendung von t-Butylperoctoat (d.h. t-Butylperoxy-2-äthylhexanoat) höhere Polymerausbeuten je Menge an Initiator als das Dilaurylperoxid. Insbesondere Beispiele I bis VII ergaben Ausbeuten von 50,9 bis 145 g Polymer je Gramm Initiator im Vergleich zu Dilaurylperoxid, das in den Vergleichen A und B 36,5 bzw. 36,1 g Polymer je Gramm Initiator ergab. Da das Molekulargewicht von Peroctoatperoxid etwa 54 % desjenigen von Dilaurylperoxid ist, könnte man eine 85%ige Ausbeutesteigerung erwartet haben. Die Beispiele V bis VII zeigen jedoch eine viel größer Ausbeute bei Verwendung von Peroctoat als von den bloßen Molekulargewichtsunterschieden erwartet worden wäre. Gleichzeitig zeigen die Doppelversuche im CFPPT, daß mit dem durch Peroctat hergestellten Polymer Fließverbesserungen erzielt werden konnten, die mit denen der mit Dilaurylperoxid hergestellten Produkte etwa vergleichbar waren.